

(10)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 57077022 A

(43) Date of publication of application: 14 . 06 . 82

(51) Int. Cl	C01B 33/28 C08K 3/34	
(21) Application number:	55149321	(71) Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD:THE
(22) Date of filing:	27 . 10 . 80	(72) Inventor: KASHIWASE HIROYUKI TAKATSU SHOZO MITA MUNEKO SATO GENICHI MORISHITA TOSHIHIKO KONOUE YUTAKA

(54) METAL-SUBSTITUTED A-TYPE ZEOLITE AND ITS
MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture inorg. powder usable as an additive for improving the physical properties of various kinds of org. substances, a filter or a catalyst by substituting divalent metallic ions for part of the Na of sodium A-type zeolite.

CONSTITUTION: An aqueous soln. of sodium silicate is mixed with an aqueous soln. of sodium aluminate in 0.5W3mol ratio of SiO₂/Al₂O₃ without causing back

mixing, and the resulting amorphous aluminosilicic acid gel is aged to form sodium A-type zeolite crystals. The crystals are separated by filtration, washed in water, dispersed in water again, and brought into contact with an aqueous soln. of salt of Mg, Ca, Ba, Sr or other divalent metal having >5pH to substitute metallic ions for part of the Na ions. Thus, metal-substituted A type zeolite powder contg. residual Na ions by 210% as Na₂O is manufactured. This powder has a uniform particle size distribution in which 28μm particle size occupies 70%.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-77022

⑫ Int. Cl.³
C 01 B 33/28
C 08 K 3/34

識別記号
CAB
厅内整理番号
6765-4G
6911-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月14日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ A型ゼオライト金属置換体およびその製造法

⑮ 発明者 佐藤源一

東京都江戸川区小松川 1-10

⑯ 特 願 昭55-149321

⑰ 発明者 森下敏彦

東京都江戸川区小松川 1-10

⑯ 出 願 昭55(1980)10月27日

⑱ 発明者 木ノ瀬豊

東京都江戸川区小松川 1-10

⑲ 発明者 柏瀬弘之

船橋市習志野台 2-44-15

⑲ 発明者 木ノ瀬豊

東京都江戸川区小松川 1-10

⑳ 発明者 高津章造

鎌ヶ谷市中沢1489-420

㉑ 出願人 日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸 9丁目15番1

㉒ 発明者 三田宗雄

千葉市真砂 3-16-1-213

㉓ 号

㉔ 代理人 弁理士 曽我道照

外1名

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

明細書

1. 先明の名称

A型ゼオライト金属置換体およびその製造法
とその構成の範囲

(1) ナトリウムA型ゼオライトをイオン交換により他の金属イオンで置換して得たナトリウムイオンがNa⁺として10重量%以下であるA型ゼオライト金属置換体であつて、その置換体の酸度特性が電子顕微鏡測定では実質的に0.1ないし1.0μmの範囲にあり、かつ充溡式酸度測定法では酸度6μm以下の範囲で分子か10%以上であるような均一な粒度分布を有することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体。

(2) A型ゼオライト金属置換体の粒子が球状ないし丸味のある立方体からなる特許請求の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体。

(3) 他の金属イオンがより強塩基イオンからなる充填式酸度の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体。

(4) 2価金属イオンがMg⁺⁺、Ca⁺⁺、Ba⁺⁺、Sr⁺⁺、Mn⁺⁺、Co⁺⁺、Ni⁺⁺、Cu⁺⁺、Pd⁺⁺、Zn⁺⁺、Ou⁺⁺、Sn⁺⁺又はPb⁺⁺から選ばれた少なくとも1種の金属イオンである特許請求の範囲第3項記載のいずれかに記載のA型ゼオライト金属置換体。

(5) 塩酸ソーダ水溶液とアルミニウムソーダ水溶液とをモル比810₁/Al₂O₃が0.3ないし1の範囲においてパンクミッシングのない状態で反応させてゲルを生成させた後、該ゲルを熟成し、結晶化して得られる結晶を水洗し、次いで該結晶粒子を金属塙水溶液に溶解させてイオン交換することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体の製造法。

(6) イオン交換はpH3以上の水溶液で行う特許請求の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体の製造法。

(7) パンクミッシングのない状態での反応をさく状態の直合装置を用いて行う特許請求の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体の製

造法。

2. 発明の詳細な説明

本発明はA型ゼオライト金属置換体およびその製造法に関する。その目的とするところは、各種のゴムや合成樹脂の物性改善に有用な添加剤、充填剤あるいは触媒等に使用できる独特の無機質粉体を提供すると共に併わせてその工業的に有利な製造法を提供するにある。

近時、アトリウムA型ゼオライトはそのカルシウムイオン交換能の特性に着目して各種の洗剤用ビルダーとして利用することが注目されている。

しかしながら、上記ゼオライトのナトリウムイオンと他の金属イオンとを予めイオン交換したA型ゼオライト金属置換体（以下單に「置換ゼオライト」という）についてはわずかに特殊な触媒あるいは塩化ビニル樹脂等の安定剤として知られまたは可能性として提案されているにすぎない。例えば（II）300以上以上の酸度で脱水活性化したA型ゼオライトを用いる場合（米国

特開昭57-77022(2)

特許第5,946号明細書）、（II）含水率18～25%の不活性ゼオライトを他の安定剤として併用する場合（本邦特許第4,000,100号明細書）、（III）ナトリウム塩のイオン交換容量が2.1 meq/g以上的ゼオライト結晶のアルミニウム酸塩を用いる場合（特開昭54-34,336号）等がある。

これらはいずれも主として結晶構造にNa⁺を有するナトリウムA型ゼオライトを用いた例であり、また一部にはこれと等価的にカルシウムゼオライトの如き置換ゼオライトも示唆しているが、具体的には全く暗示されていない。

本発明者らは、これらの提案に基づきナトリウムA型ゼオライトの含ハロゲン樹脂、特に塩化ビニル樹脂に対する熱安定化能に關し数多くの実験を試みたが、前記の提案にも拘らず該性能はナトリウム特有の赤味を呈する着色が加熱初期から生じて失敗的に实用性を期待できるものは認められなかつた。

また、たとえはカルシウム塩と称する同じ樹脂の置換ゼオライトであつてもその脂肪への

適用において内燃性にバツキが多く、また特に脂肪の耐候性に大きな差異が生じる欠点も認められた。更に一方、他の安定剤との併用による物理性をみると著しい変化を生じる等の問題があり、このような事実は含ハロゲン樹脂にかららず、例えばホリオレフイン樹脂、エチレン-酢酸ビニル系樹脂あるいはゴム等への添加剤として配合した場合にも同様の傾向を示した。上述の事実に基み本発明者らは更に試験研究を進めたところ、A型ゼオライトの性能が脂肪金属と塩化ナトリウムの直的關係があり、かつ、その電子特性によつて玄石されることを知見し、これに基づいて各種の低燃素添加剤等の分野に好適なA型ゼオライトの改質に成功し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はナトリウムA型ゼオライトをイオン交換により他の金属イオンで置換して生成ナトリウムイオンがNa₂Oとして10重量%以下であるA型ゼオライト置換金属体であつて、この置換体の電子特性が電子顕微鏡的観

察では一次粒子が実質的に0.1ないし1.0 μmの範囲にあり、かつ光透過式粒度測定法では粒径6μm以下の粒度分布が50%以上であるような均一な粒度分布を有することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体に関し、更にその効果的な製造法に係るものである。

一般に、「ゼオライト」なる意味は独特な三次元的骨格構造をもつアルミニウム酸塩の總称であり、SiO₄/Al₂O₃のモル比や結晶構造の違いによつて種々のゼオライトが知られているが、本発明におけるナトリウムA型ゼオライトは置換ゼオライトの總称であつて、一般式 Na₂O·Al₂O₃·(1.3～2.5) SiO₂·nH₂O (nは0～4.5)に近い化学組成のカセオン交換能を有する結晶性アルミニウム酸塩である。

このA型ゼオライトは等輪晶系に属する結晶構造を有し、X線回折により示される回折峰のスペクトル特性から容易に確認される。

本発明にかかる置換ゼオライトは前記の如きナトリウムA型ゼオライトのナトリウムイオン

特開昭57- 77022(3)

が他の金属イオンとイオン交換により置換されたA型セオライトであり、その基本的結晶の骨格構造は原体のセオライトと同様である。

本発明の置換セオライトの特徴の一つはセオライト中の残留ナトリウムがNa₂Oとして10重量%以下であることであり、特に好ましくは5重量%以下である。この理由は、セオライト構造体におけるナトリウムイオンと他の金属イオンとの量的バランスによつてA型セオライトの特性が左右され、セオライト中にNa₂Oとして10重量%以下にあつてはナトリウムが一部強制しておいても、置換セオライトの特性が優先し、一方逆にNa₂Oが10重量%を超えると置換セオライトの影響は殆んど見られずナトリウムA型セオライトの特性が著しく優先する傾向を示すからである。従つて、A型セオライト中の残留ナトリウムがNa₂Oとして約10重量%以下の置換セオライトにあつては、相当する金属の置換セオライトの特性をもつようになり、特にNa₂Oが約5重量%以下にあつては、何れの置

換金属イオンの場合にも実質的にそれぞれの置換セオライト本来の特性のみを示すようになるので、所望する用途に応じて各置換セオライトの効果を再現性よく發揮させることができる。例えば塩化ビニル樹脂の添加剤として用いた場合ナトリウムは塩基性が強く塩化水素捕捉剤という観点からは非常に優れている筈であるが、実際にナトリウム塩を塩化ビニル樹脂に配合すると加熱加工初期に樹脂が赤色に着色し、その耐候性も著しく低下する。この点、セオライト結晶構造中のナトリウムも他のナトリウム塩と同様に例外でなくナトリウムセオライトを含む塩化ビニル樹脂を樹脂外に導入すると劣化が激しく赤色に着色して耐候性に著しい悪影響を及ぼす。しかして、残留ナトリウムが約10重量%以下の特定の置換セオライトの場合には、前記のような現象は見られず、特に5重量%以下の場合には常に著しい樹脂安定化剤をもつて至る。この事実は他の塩類についても同様で、それぞれの置換セオライトの特性に外ならないと考え

られる。なお本発明における残留ナトリウムイオン量は電子顕光度計による測定で分析されるべきものを指るものとする。

たゞかる置換セオライトにおいて、置換すべき基團としてはナトリウムA型セオライトのナトリウムイオンとイオン交換能のある他の金属イオンであれば特に限らざる必要はない。しかし、工業的または用途的な観点から自ずと限られるようだが、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛またはカドミウムの如き周期律表第II族元素、またまたは周期律表第VII族元素、他の元素として例えば、ニッケル、コバルト、銅、チタン、バナジウム、モリブデン、マンガン、ダルマニウム、バラジウム、白金、または銀等があげられるが、多くの場合上記元素の金属イオンが適当であり、またそれらは1種または2種以上であつても起立えはない。

次に本発明の他の特徴の一つとして前記の如き置換セオライトは、次のような数量特性を持

つことが重要である。すなわち、電子顕微鏡的観察では一次粒子が実質的に0.1ないし1.0μの範囲にあり、かつ光透過式粒度測定法では粒径6μm以下の粒度区分が50%以上であるような均一な粒度分布を有す置換セオライトである。

この理由は、一次粒子が0.1μm以下の場合は、原体セオライトの細孔が非活性的で实用性に欠け、一方、1.0μm以上の場合は、置換セオライトの機能が制限される傾向、例えばゴムや漆への分散性および相溶性が著しく悪く、また、比表面積が小さくなつて活性能が甚少する等のことから置換セオライトの特性を実質的に活用できなくなるからである。また同様の理由から、特に光透過式粒度測定法による粒度分布が前記のようなシャープなものが最も効果的に置換セオライトの機能を発揮できる。なお、置換セオライトはその種子によって、性質上、量的には相当する金属の含水酸化物がセオライトも子表面に沈積したり、または一層過塗した品

れすとなつて含むする場合がある。これはイオン交換の際に金属イオンか一酢酸水分子によつてイオン交換反応と並行して金属水酸化物が生成する場合があつてあるか、実用上はほとんど文部をきたすことなく、本質的に置換セオライトの機能を低下させない限り許容される。また、本発明においては結晶水を有する置換セオライトは勿論、それを脱水した無水の置換セオライトまで含むものである。このような置換セオライトの粒子の性質は多くの場合原体のナトリウムA型セオライトの粒子特性によつて本質的に決定される傾向にある。A型セオライトは結晶学的には等軸晶系に属する結晶であるため、通常のものは片や複数の鋭利な角砂状の立方体状の粒子であるか、本発明においては、そのようなものも含むけれども球状の結晶粒子ないし立方体の片や複数に相当する部分が削除して半円状圓錐となつて丸味のある立方体状をしたものが大部分でより粒子の均一性の点から特に好ましいものとして推奨できる。かかる形

状は充電式電子顕微鏡の観察によって容易に識別される。

代表的なものを述べると、第1図は前述する水素炉内においてモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$ の条件で得られた原体ナトリウムA型セオライトの充電式電子顕微鏡写真($\times 3000$ 倍)、同じく第2図はこのセオライトを塩化カルシウム浴液でイオン交換したカルシウム置換A型セオライト(実施例No.1-2)の写真である。これから明らかのように、いずれも粒度が凝つた丸味のある粗粒の立方体A型セオライトであり、置換セオライトは原体セオライトの基本構造を、本質的に引き継いでいることがわかる。これは他の置換体も全く同様でいずれも特徴的粗粒体となつている。

本発明にかかる置換セオライトは、例えば塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアセタール樹脂等の熱可塑性樹脂の改性改質のための助加剤、コム助加剤あるいは特殊金屬で置換されたものなど既

述した各種樹脂として有用なものである。例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオンまたは亜鉛イオン等でイオン交換された置換セオライトは接着剤やゴムの改性剤として有効であり、コバルトイオンで交換された置換セオライトはは虫シッサーとしてあるいは銅イオンで交換された置換セオライトは殺菌剤や防腐に好適である。

本発明にかかる置換セオライトの工業的かつ性能的に有利な製法は次の方法による。すなわち、珪藻ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液とをモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$ が0.5ないし2の範囲においてパックミヤシングのない状態で反応させてゲルを得た後、該ゲルを熟成して得られる結晶を水洗し、次いで該結晶粒子を金属塩水溶液に接触させてイオン交換することを特徴とする。

本発明にかかる製造方法で使用する原料は珪藻ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液であり、との濃度は次に示すものが適当である。

珪藻ソーダ水溶液: $\text{Na}_2\text{O} 3 \sim 5\%$

$\text{SiO}_2 3 \sim 20\%$

アルミニン酸ソーダ水溶液: $\text{Na}_2\text{O} 3 \sim 1.5\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 3 \sim 10\%$

本発明の製造方法で最も重要な部分はアルミニン酸ソーダ水溶液と珪藻ソーダ水溶液とを混合して得られるアルミニノ珪藻ゲルを得る反応におけるゲルの調製およびゲルの熟成にある。

まずゲルの調製において、アルミニン酸ソーダ水溶液と珪藻ソーダ水溶液をパックミヤシングのない状態で連続的に完全混合させることにより均一なゲルを調製する点に特徴を有する。この目的のため本発明では管状静的混合装置、遠心ポンプ等を使用し、これにアルミニン酸ソーダ水溶液と珪藻ソーダ水溶液を同時に注入して均一ゲルを連続的に調製する。

パックミヤシングのない状態での反応といつては、A液とB液を混合して反応を行なわせる場合、反応系において常にA液とB液との直接的な接触・混合によって反応が行なわれる状態

特開昭57-77022(5)

を始めする。

一般に、このような状態は強力な攪拌効果をけなう小や横の反応系に両反応液を速やかに導入するとともに反応生成物を速やかに系外に排出することによって（すなわち、極端に短かい滞留時間での両反応液の完全混和によつて）達成されるものであるが、本発明の場合には反応未すなわち混合が室内での下記で定義する平均滞留時間が約：0秒以下であることが望ましく、その間に完全混合が行なわれることが必要である。

このような状態での反応は、既に著者の反応生成物が滞留している反応系内にA液およびB液を導入して行なう反応、あるいはA液またはB液中にB液またはA液を除々に添加混合して行なう反応（例れもバックミキシングを行なう反応）とは本質的に異なるものである。

後者の反応（バックミキシングを行なう反応）では、やれもA液およびB液はそれぞれ一旦反応生成物と並り合つて懸濁度や生成物の粒子状

たれし、Vは反応器の容積(l)、aおよびbはそれぞれ珪酸ソーダ水溶液およびアルミニン酸ソーダ水溶液の注入速度(c/s)を表わす。

本発明の方法において、反応器に注入するアルミニン酸ソーダ水溶液と珪酸ソーダ水溶液との量的比率は反応系のモル比(SiO₂/Al₂O₃)が0.3ないしそれぞれ0.3ないしそれぞれ0.3の範囲とする。この範囲以外では次の熟成処理の如何にかかわらず前記したような粒子特性を有するセオライトが得られないが、操作上の問題も生じて好ましくない。熟成条件にもよるが、前記範囲において立方体の角いとれた丸味のある結晶粒子が得られ、特にモル比が低いと球状に近い均一な結晶粒子となる。

ゲルを調製するときの反応懸濁度、つまり珪酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液の濃度については特に規定する必要はない。A液セオライトの所要の粒径に応じて適宜選定すれば良い。一概に、反応懸濁度が高い程生成するゲルの活性が高く、その後の熟成による結晶化もより

早くなどに何らかの影響を及ぼし合つたのちに互に影響して反応することになるからである。

なお、特開昭50-70289号には珪酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液との同時添加によるゲルの調製方法が記載されているが、この方法は回分式で長時間せん断力を与えて混合するのでバックミキシングを行なうものであり、本発明の製造方法とは本質的に異なるものである。

本発明の方法においては、バックミキシングがない状態で連続的に反応を行なうために反応器として強力な攪拌効果を発揮する小容積混合装置を使用するが、かかる混合装置としては、例えば管状静的混合装置、遠心ポンプ等を利用するが、特に前者が好ましい。

これらの反応器に珪酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液を同時に注入し反応器中を通過させることによつて反応が行なわれるが、そのときの反応系での平均滞留時間t(s)は次の算式に基いて算出することができる。

$$t = \frac{V}{a + b}$$

当時間で終了し、得られるセオライトの粒径も大となる傾向がある。かくして、得られるゲルは、そのまま直ちに結晶化するために熟成を行う。この結晶化の為の熟成に通常の方法と特に至ることなく、過剰所量の水分を取除すればよい。一般に、30℃～130℃において1～10時間程度が許すことによつて行われる。

この場合結晶が低いと結晶化時間は長くなり、また粒子も小さくなる傾向となる。

熟成操作には、一般的にはヘリウムガスによって行われるが、他にホモナイザーの如き剪断力を与えて混合熟成することも好ましい。

また、この熟成において過剰アルカリ濃度すなわちNaOH濃度によつても粒子特性に影響があり、ゲル化反応によつて生成する過剰アルカリ濃度以上の場合は丸味を帯びた粒子が、一方逆にその濃度より低い場合は角切削状の立方体粒子となる傾向にある。

本発明の特徴として以上の如き上記によつていずれの形状であれ粒度がいか様めて長い実質

的である。セオライトを有するナトリウム型セオライトが生成する。

次に結晶化したセオライトスラリーはが過により母液を分離し、過剰アルカリが実質的に除去されるまで水洗してか過ケーヤを得、このセメライトと置換すべき金属塩水溶液と接触させてイオン交換処理を行うのであるが、この方法には幾つかの種類が可認である。

例えば、洗浄ケーヤを水に再分散させて所定のスラリー濃度にし金属塩水溶液を該スラリーに添加混台する方法、カラム型式にしてセオライト塔へ金属塩水溶液を連続または非連続に流通させる方法がある。本発明ではいずれの添加方法であつても特に選択しないが、イオン交換の結果として残留ナトリウムイオンが Na_2O としてセオライト中に約1%重量以下となるように行なうことが重要である。

なお、この操作中またはその間際ににおいて、モルナライザーの刃を剪断力を用いたり、盤式粉碎または分散を兼ねた手段を適宜採ることが

粒子特性の調整のうえで好ましいことである。この工程において、イオン交換の条件は、交換量、金属塩の種類等によつて一様でないか、共にして重要なことは反応系の pH は約 5 以上の弱酸ないしアルカリ性にすべきであり、その他濃度、時間またはスラリー濃度等は所當の條件に設定できる。この理由は約 pH 5 以下の場合には A 型セオライトの結晶構造が破壊され易くなるからであり、一方 pH の上昇はイオン交換すべき金属塩水溶液によつて異なり、例えば水酸化物を生成し易いような pH 域での接触は効率低下となるので選択する金属塩の性質等によつては定すべきであり、その他の条件はイオン交換の程度の問題であつて、置換セオライトの本質的な性質には直接的な影響はないので適宜好ましい条件を設定すればよい。例えば、本発明においては、スラリー濃度は多くとも 30 重量 %、好ましくは 5 ~ 20 重量 % のセオライトスラリーと金属塩水溶液とを常温または温度 50 °C 以上の加温状態で金属塩水溶液とを少なくとも

も 1 分以上、好ましくは 30 分 ~ 6 時間、pH 5 以上において接触させることによつて所定の置換イオンとイオン交換される。この操作パラメータ処理においては 1 回に限らず、必要により 2 回以上の操作を繰り返して残留ナトリウムイオンが Na_2O として 1% 重量以下となるまで行なうことが必要となる。

このように置換セオライトは液体セオライトとイオン交換すべき金属の可溶性塩水溶液と充分に接触させることによつて得られるが、可溶性金属としては各金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩または有機酸塩等があげられる。かくて、イオン交換処理した後は母液を分離して次いで洗浄した後、乾燥および粉碎し、更すれば分散して有用な置換セオライトを得ることができる。なお、乾燥に当り更に加熱処理を行うことによつて結晶水をも脱水した活性化置換セオライトを得ることができ、更に必要に応じて界面活性剤や界面活性処理剤で所望により粒子表面の加工を行なうと一般置換セオライトの機

能を向上させることがある。

本発明にかかる製法により粒子特性の優れた有用な置換セオライトが工業的に生産でき、その用途面における機能の信頼性および持続性は著しいものがある。

以下、実施例について本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

珪藻ソーダ水溶液 ($\text{Na}_2\text{O} 8.1\%$, $\text{SiO}_2 4.63$) とアルミニン酸ソーダ水溶液 ($\text{Na}_2\text{O} 9.3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 5.6\%$) を、ポンプを経由して反応系のモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) がそれぞれ 0.8, 1.8, 2.0 となるような量的割合でスタティックミキサー（日本陶器（株）製の一槽の管状静的混合装置）に同時に逐段的に注入してアルミニン酸塩のグルをバックミキシングのない瞬間的完全混台により生成させた。但し、反応時のスタティックミキサー中の内容物の平均滞留時間はいずれも 1.2 秒以下であり、各槽や水溶液の触底は 8.0 秒で終った。スタティックミキサーから逐段的

特開昭57-77022(7)

に抽出する反応生成物は一定量ずつ分離に採取した。このようにして各モル比での反応により得られたダル吹きの反応生成物を過塩素酸性のものとて80°Cで2時間加熱すると微粒子とアルカリ溶液からなる流动性に富むスラリーが得られた。このスラリーを沪過、洗浄によっては極から分離した洗浄ケーヤを得た。この一部をそれぞれ採取してX線回折したところナトリウムA型ゼオライトであることが確認された。次いで各ケーヤを水に分散させてスラリー濃度100g/lのナトリウムA型ゼオライトスラリーを調製した。

次いで濃度100g/lの塩化カルシウム水溶液30部を各スラリー100部の中へ滴加混合した。このときのpHは9.2濃度は40%と常に一定にして約30分間イオン交換処理を行つた。次いでそれぞれ同様に水洗し濃度120°Cで乾燥後して粉末状のカルシウムA型ゼオライトを得た。得られた重鉛ゼオライトの特性を調べるために、粉末X線回折走査型電子顕微鏡観察を行つた。

300部にゼオライト試料約30gを添加し、充分にせんして均一な懸濁液としたものについて光透過式粒度分布測定器（セイシン企業（株）社製）を使用して30°Cで沈降曲線を作成し各粒径の分布を算出する。またその粒度分布の算出曲線から平均粒径を求める。

光透過式粒度分布測定 / 化学分析および粒子数
九九度計によつて測定または観察したところ、
次の結果を得られた。

表1表

実験例 No.	1-1	1-2	1-3
反応モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.8	1.8	2.0
粒子形状	角のとれた 丸味のある 立方形		
X線回折	アルミニオゼオライト	同上	同上
10μm以上	0	0	0
1) 8~10μm	0.2	1.0	0.3
2) 6~8 μm	0.4	2.3	1.8
3) 4~6 μm	0.6	3.6	2.2
4) 2~4 μm	3.1	30.2	36.4
5) 1~2 μm	9.3	33.3	32.5
6) 0.1~1 μm	84.2	3.3	2.5
7) 0.1 μm以下	2.0	0.1	0
2) 平均粒径(μm)	0.3	2.3	2.9
100%含有率	11.3	10.8	10.6
純度 Na ₂ O(%)	3.63	3.83	3.90

注1)、2)ヘキサメタ矽酸ソーダ0.1%水溶液

実験例 2

実験例1に於いて反応モル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) が1.8で得られた洗浄後のナトリウムA型ゼオライトとし、これを水に分散しスラリー濃度100g/lに調製した（このスラリーを“MR1.8スラリー”と称す）。

(2-1) “MR1.8スラリー”100部に対しZnCl₂

濃度100g/lの水溶液40部を添加混合したのち、常温(27°C)で30分攪拌してイオン交換した。この時のpHは6.2であつた。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを120°Cで乾燥粉砕して亜鉛A型ゼオライトを得た。

(2-2) “MR1.8スラリー”100部に対しMgCl₂ 100g/lの水溶液30部を添加混合したのち、60°Cで30分攪拌してイオン交換した。この時のpHは8.6であつた。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを120°Cで乾燥粉砕して、マグネシウムA型ゼオライトを得た。

特開昭57-77022(8)

(2-1) "MR 1.8 スラリー" 100 部に対し Pb(NO₃)₂ 100g/l の水溶液 100 部を添加混合したのち、60℃で30分攪拌してイオン交換した。この時の pH は 7.2 であった。次いでこれを水洗したのち、分離したケーキを 120℃で乾燥後粉砕して、鉛-A 型ゼオライトを得た。

(2-2) "MR 1.8 スラリー" 100 部に対し CoCl₂ 100g/l の水溶液 40 部を添加、混合したのち、60℃で30分攪拌してイオン交換した。この時の pH は 7.3 であった。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを 120℃で乾燥後粉砕して、コバルト-A 型ゼオライトとした。

(2-3) "MR 1.8 スラリー" 100 部に対し CuSO₄ 100g/l の水溶液 45 部を添加、混合したのち、60℃で30分攪拌してイオン交換した。この時の pH は 6.8 であった。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを乾燥後粉砕して、銅-A 型ゼオライトとした。

以上の 3 種の酸性ゼオライトの特性を調べる

ため、粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡観察、光透過度分布測定、化学分析、により測定又は検査した結果次の表(第 2 表)の如くなつた。

第 2 表

実験例名 粒子形状	2-1 丸味のある立方形	2-2 同 左	2-3 同 左	2-4 同 左	2-5 同 左
X 線回折	A 型ゼオライト	同 左	同 左	同 左	同 左
粒度	10 μm 以上	0	0	0	0
分布 (%)	8~10 μm	0.5	0.5	1.2	1.0
	6~8 μm	2.5	2.2	3.8	2.5
	4~6 μm	6.8	5.8	8.5	7.4
	2~4 μm	5.2.1	4.8.0	5.1.6	5.1.3
	1~2 μm	3.3.5	3.8.2	3.0.5	3.2.9
	0.1~1 μm	4.5	5.3	4.2	4.8
	0.1 μm 以下	0.1	0.2	0.1	0.1
平均粒径 (μ)	3.3	3.3	3.6	2.3	2.3
Mo 含有率 [重量 %]	ZnO / 8.2	MnO 7.0.2	PbO 29.5	CoO / 2.6	CuO / 2.6
残留 Na ₂ O [重量 %]	2.8.7	6.6.5	3.3.7	7.3.1	6.9.2

第3表

実験例3

実験例1において反応モル比0.8で得られた粗状のゲル100部に水50部添加して温度93度において6時間混合攪拌して熟成すると運動性のあるスラリーが得られた。次いで母液を分離し水洗して炉過ケーキを得た。この一部をとり粉末X線回折法にて調べたところナトリウムA型ゼオライトであることが確認された。この炉過ケーキをホモジナイザー(国産精工(株)社製)を通して水に再分散させて100g/lのスラリーを調整した後、 CaCl_2 水溶液100g/lを用いて実験例1と同様の条件にてイオン交換させてカルシウム置換ゼオライトを得た。その特性は次の通り。

実験例名	3-1		3-2 ⁽¹⁾	
	粒子形状	均一に帯つた角 砂糖状立方体	同 左	同 左
X線回折	A型ゼオライトのみ			
10μm以上	0	0		
粒度 粒 度 分布 (%)	6~10μm 4~6μm 2~4μm 1~2μm 0.1~1μm	12.4 53.5 28.5 5.0 0.6	11.5 50.8 29.3 7.5 0.9	
平均粒径(μm)		5.3	5.3	
CaO含有率(%)		11.2	13.7	
残留Na ₂ O(%)		3.6	1.28	

注(1)実験例3-2は実験例3-1のイオン交換と同じ条件で2回繰り返した場合のものである。

参考例

実験例で得られた置換ゼオライトのハロゲン含有樹脂用安定剤としての性能を調べるために、

塩化ビニル樹脂(ゼオン103BP)100重量部に対して第2表に示す配合割合(重量部、以下同じ)で各ゼオライト試料と他の安定剤及び消泡剤をそれぞれ添加した塩化ビニル樹脂組成物の耐熱性を下記の方針で測定、評価してその結果を第2表に併せて示した。

(1) 静的熱安定性

各配合割合で塩化ビニル樹脂組成物を160°Cのテストロールで3分間混練したのち厚さ0.5mmカシート状にとり出した。得られたシートをより1.5mmの厚さになりつつて試験片とした。試験片をより90°Cに保たれたギアオープン中にに入れ、無着色の絶対変化を観察し下記の尺度での評価で塩化ビニル樹脂組成物の熱劣化を評価した。

0.0	無着色	熱 劣 化 大
1.0	やや着色	
2.0	淡褐色	
3.0	褐色	
4.0	褐色	
5.0	褐色	

尚、ギア・オープン中20分までの着色を特に耐初期着色性として別に評価した。着色の無いものを耐初期着色性良好とした。

(2) 動的熱安定性(ロング・ラン性)

各配合割合の塩化ビニル樹脂組成物を190°Cのテストロールで維持して60分間混練しその間10分毎にシート状に取り出して着色の度合を上記と同様で評価した。

(3) 耐著熱変色性

塩化ビニル樹脂組成物を160°Cのテストロールで3分間混練し、厚さ0.5mmのシートとこれを二枚重ねて170°C、3.0kg/cm²で5分間熱プレスして試験片(厚さ1mm)とした。

この試験片を100°Cに保たれたギア・オープン中に48時間放置したのち著熱変色の度合を観察した。熱変色の少ないものを耐著熱変色性良好とした。

(4) 耐候性

(1) 屋外曝露試験
上記試験片(1mm厚)を6ヶ月間屋外に曝

特開昭57- 77022(10)

算して試験片の変色の度合から、塩化ビニル
樹脂組成物の耐候性を評価した。変色の度合
の少ないものを耐候性良好とした。

(II) 紫外線試験(紫外線照射)

上記試験片に紫外線灯によつて紫外線を24
時間照射したのち、試験片の変色の度合から
耐光性を評価した。変色の少ないものを耐光
性良好とした。

(3) 耐ブルーミング性

上記試験片を70°Cの蒸水に24時間浸漬し
たのち風乾し、試験片の表面への白色吐出状態
を観察して耐ブルーミング性を評価した。白化
の程度が少ないものを耐ブルーミング性良好と
判定した。

(4) 耐ブレートアウト性

各塩化ビニル樹脂組成物に更にウオッチャン
グレッド1.0部を添加したものを160°Cのテス
トロールで10分間混練し、シート状に取り出
し、次にロール表面を掃除することなく別に用
意した下記のクリーニング配合の塩化ビニル樹

脂組成物を5分間同一条件で混練したのちシートとし、シートのロール表面の残存附着物によ
る赤色着色の程度から耐ブレートアウト性を評
価した。赤色着色の少ないものを耐ブレートア
ウト性良好と判定した。

クリーニング配合

塩化ビニル樹脂(ゼオン10JEP)	100部
DOP	40
炭酸カルシウム	10
酸化チタン	1
Cd-Eu系複合金鋼石ケン	1

尚、表においてR-1のNa₂O / 2.0%のもの
には実施例1でカルシウムイオン交換をしな
かつたもの(原体のナトリウムA型ゼムライト)
、R-2のNa₂O / 2.0%のものはイオン交換当
量の40%の塩化カルシウムを用いて実施例1
と同じイオン交換条件(濃度、時間、スラリー
濃度、比料、洗浄、乾燥)で処理したもので比
較用のサンプルとした。

第4表から判る様に、本発明による特定なセ

オライトは熱安定性耐候性、加工性共に有効で
あり、良質塩化ビニル添加物として優秀である
ことが判る。

第 1 表

配合 性 質	試験品 名	参考例				比較参考例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ゼ オ ラ イ ト 交 替	R-1 (Na ₂ O / 7.0 %)					1	1	1	1		
	R-2 (" / 2.0)					1	1	1	1		
	I-1 (" / 3.65)	1		1							
	I-3 (" / 3.90)		1		1	2	2			2.5	
合 成 (phr)	三塩基性硬脂酸	3	3							1.5	
	ステアリン酸鉛	1	1			1	1	1	1	1	
	オクチルカルバム			1	1	1	1	1	1	1	
	ステアリルアルコール			1	1	1	1	1	1	1	
静 的 熱 安 定 性	200°C 昇温時間 (分)	風片 10分 ギアオープ 20 30 40 60	0.0 1.0 1.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 4.0 5.0	0.0 0.0 0.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 4.0 5.0	0.0 1.0 1.0 1.0 3.0 3.0 3.0 3.0 4.0 5.0						
	耐初期着色性	優 良 優 良 良 良	優 良 優 良 良 良	優 良 優 良 良 良	優 良 優 良 良 良	可 良 良 良 良 良	良 良 良 良 良 良	良 良 良 良 良 良	可 良 良 良 良 良	良 良 良 良 良 良	

第 2 表 (続き)

動 的 熱 安 定 性	190°C 時間 (分)	10 20 30 40 60	0.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	0.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	0.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	0.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	1.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	1.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	1.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	1.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0	1.0 1.0 2.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0
	耐 候 性	耐熱着色性 紫外線露6ヶ月 殺菌灯照射24時間 耐ノレートアウト性 耐ブルーミング性	良 良 良 良 良 良 良 良 良 良	良 良 良 良 良 良 良 良 良 良	良 良 良 良 良 良 良 良 良 良	可 良 良 良 良 良 良 良 良 良	良 良 良 良 良 良 良 良 良 良	可 良 良 良 良 良 良 良 良 良	可 良 良 良 良 良 良 良 良 良	可 良 良 良 良 良 良 良 良 良	

参考例 2

安分化していない高密度ポリエチレン樹脂物
料（メルトイントックス0.9）100重量部に
内して配合された配合割合（直管部）で実施
され行われた着色ゼオライト、硬化防止剤類及
び有機物質を添加したポリエチレン樹脂組成物
の特性を下記の方法で測定、併せてその結果
を以下に併せて示した。

II. 耐熱安定性

各配合割合のポリエチレン樹脂組成物を前口
一式表面温度160°C、後ロール表面温度120°C
に調節したテストロールで3分間混練したのち
さり3回のシート状にとり出した。せられた
シートを3mm×5mmの中間に切り取つて試験片
とした。試験片を200°Cに保たれたギア・オー
ブン中に入れ、無色の経時変化を観察し下記
の数値でポリエチレン樹脂組成物の耐熱
安定性を評価した。

1.0	黒色	無変色性
2.0	微黄色	変色性
3.0	黄色	大変色性

(2) 耐ブリーティング

上記試験片を蛍光灯で24時間照射し、裏面
への吐出度（ブリーティング）を肉眼で観察し
て下記の数値で評価した。

1.0	ブリーティングなし
2.0	わずかに認められる
3.0	ブリーティングあり

(3) 耐ブルーミング

上記試験片を70°Cの温水に24時間浸漬し
たのち風乾して裏面への吐出度（ブルーミング）
を肉眼で観察して下記の数値で評価した。

1.0	ブルーミングなし
2.0	わずかに認められる
3.0	ブルーミングあり

(4) ロール粘着性

各配合のポリエチレン樹脂組成物をテストロ
ールで混練する際のロールへの粘着程度を観察
し下記の数値で評価した。

1.0	粘着しない
2.0	わずかに粘着する
3.0	粘着する

表 3 採

配合・特性	試験例	比較試験例										参考例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合	試験例	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ステアリン酸カルシウム													
4,4'-メチレンジメチル-p-クレナル (BHT)	0.2										0.1	0.1	
2,2'-ビス(4-オキシフェニル)プロパン (ビスフェノールA)	0.2										0.1		
4,4'-ブチリデンビス(4-メチル-6-メチ ブチルフェノール)		0.2		0.1									
(DOP)	ベンタエリスリチル-テトラキス[4- 3,5-シターン-ヤリ-ブチル-4ヒドロ オキシフェニル]ブロピオネート		0.2	0.1							0.1	0.05	
A-A型セオライト(炭酸鈣鈷ノ-3)										0.1	0.1	0.2	
Zn-A型セオライト(炭酸鈣鈷ノ-1)										0.1			
B-1(1.5g, 1/20番)							0.1						
E-2(1.5g, 1/20番)							0.1						
安定性	試験例	厚片	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
200°Cギアオーブン中 着色の経時変化	15分	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	
30	2.0	3.0	1.5	1.0	2.0	1.5	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	
45	2.0	3.0	1.5	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	3.0	1.0	2.0	
60	2.0	3.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	
70	2.0	3.0	2.0	1.0	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	3.0	1.0	2.0	
耐フリーティング			2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
耐ブルーミング			3.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
ロール粘着性			3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	

由ビスフェノールを配合した場合は、灰色又は黒色する。

卷之三

スナレンブタシエンゴム(SKB)を橡膠ゴムとして、これに中嶋實業製ゼオライト(実施例No.2-1のサンプル)とともに各種のゴム配合剤を用ひ表記の如くに配合し、下記に示す方法で混練して加硫可能なゴム組成物を得た。なお比較のため、前記ゼオライトを添加しない場合についても同様に処理し、ゴム組成物を得た。これらのお組成物につきキュラストメーターによりその加硫性を測定したところ第1表の結果が得られた。

ゴム配合割合	%	1-1	1-2	1-3	(比例例)
SHR(二ポール1502)	100	100	100	100	100
カーボンブレンド (SRP)	50	50	50	50	50
ゴム 亜鉛 ム	2	1	-	-	5
配合 組成	ステアリン油	1	1	1	1
加硫促進剤 (MBTS)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 (TMTD)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫黄	2	2	2	2	2
ナフテン系プロセス油	5	5	5	5	5
亜鉛置換 A型ゼオライト	3	4	5	-	-
加 硫	(1) RMT	48.0	38.0	26	68.0
性 能	(2) T _{0.9} (分)	29	14	14	46
	(3) 加硫時間 (分)	24.5	10	11	42

- 1) RMTは加硫ゴムのモジュラスに対応する最大トルク達。

2) T0.9は最大トルク時の90%を極るに要する時間(分)。

(3) 加速時間は最小トルク値よりも 1.5 単位上昇するまでの時間 T_0 (分) と $T_{0.9}$ の差、即ち、 $T_{0.9} - T_0$ によって求められ、その値が小さいほど加速度が速いことを示す。

次に、これらの未加硫の樹脂物を常法により
130℃で加熱して得られたゴム樹脂物について、
下記に示す方法で物理性能を測定した結果を第
7表に示す。

第6表及び第7表の結果から、典的A型ゼオライトをSBRに添加することによって加熱時間の短縮、伸び率等のゴム樹脂物の性質を改善することができる。

時間	時間	Mason (1)		Mason (2)		U		引張り強度 (kgf/cm ²)		引張り強度 (kgf/cm ²)	
		(kgf/cm ²)	(kgf/cm ²)	(kgf/cm ²)	(kgf/cm ²)						
1-1	2.0	1.6	-	7.0	4.90	1.51	-	5.4	-	-	-
	4.0	1.8	-	8.7	4.30	1.28	-	5.4	-	-	-
	6.0	1.9	-	9.6	3.90	1.30	-	5.7	-	-	-
	1.0	1.4	-	7.8	6.10	1.33	-	5.2	-	-	-
	2.0	1.5	-	9.9	4.80	1.22	-	5.4	-	-	-
	3.0	1.6	-	1.03	4.70	1.26	-	5.4	-	-	-
	2.0	1.1	-	7.8	8.30	1.32	-	5.0	-	-	-
	4.0	1.2	-	9.9	7.20	1.42	-	5.2	-	-	-
	6.0	1.2	-	1.05	7.10	1.51	-	5.2	-	-	-
	2.0	2.2	-	1.04	4.40	1.43	-	5.7	-	-	-
15.444	4.0	2.9	-	1.39	3.20	1.52	-	6.2	-	-	-
	6.0	3.0	-	-	2.90	1.39	-	6.2	-	-	-

特開昭57- 77022 (14)

第 1 図

なお、加熱焼成は下記によつて行つた。

焼成用ロール寸法 $20.3\text{cm} \times 43.7\text{cm}$
(8×18 インチ)

回転数 18 rpm

回転比 1/1

表面温度 $50 \pm 5^\circ\text{C}$

加熱条件 : $150^\circ\text{C} \times$ 分

評価法

試験片 : JIS 3号ダンベル

試験機 : ショクバー式引張試験機
(容量 30kgf)

試験方法 : JIS K 6301 C 単調

※ 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明におけるナトリウム A 型ゼオライト；第 2 図はそのゼオライトのカルシウム置換 A 型ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真 ($\times 3000$) である。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代理人 曽我 達郎



第 2 図

